

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公表特許公報 (A)

(11) 特許出願公表番号

特表 2003-535157

(P2003-535157A)

(43) 公表日 平成15年11月25日 (2003. 11. 25)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード (参考)
C 0 9 K 3/00	1 1 1	C 0 9 K 3/00	1 1 1 B 4F074
C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 18/00	H 4J034
C 0 8 J 9/14	C F F	C 0 8 J 9/14	C F F
/(C 0 8 G 18/00		C 0 8 G 101:00	
101:00)			

審査請求 未請求 予備審査請求 有

(全 2 7 頁)

(21) 出願番号 特願2001-567224 (P2001-567224)
 (86) (22) 出願日 平成12年3月16日 (2000. 3. 16)
 (85) 翻訳文提出日 平成13年9月17日 (2001. 9. 17)
 (86) 国際出願番号 PCT/US00/06901
 (87) 国際公開番号 W001/068735
 (87) 国際公開日 平成13年9月20日 (2001. 9. 20)

(71) 出願人 アライドシグナル インコーポレイテッド
 アメリカ合衆国 ニュージャージー州 0
 7962-1057 モーリスタウン コロムビア
 ロード 101
 (72) 発明者 ボグダン, メアリー・シャーロット
 アメリカ合衆国ニューヨーク州14206, ウ
 ェスト・セネカ, エレクトリック・アベニ
 ュー 101
 (72) 発明者 ビーメント, レスリー・ブルース
 アメリカ合衆国ニューヨーク州14210, バ
 ッファロー, リバービュー・プレイス 66
 (74) 代理人 弁理士 社本 一夫 (外5名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ハイドロフルオロカーボン発泡下発泡体及びその製造方法

(57) 【要約】

本発明は、蒸気圧を低減し、k-ファクターを改善し、
 発泡剤の溶解度を増加させ及び/または、1, 1, 1,
 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2-テ
 トラフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロ
 エタン及びこれらの混合物からなる群より選択されるハ
 イドロフルオロカーボンを用いて製造されるポリウレタ
 ン及びまたはポリイソシアヌレート独立気泡の発泡体の
 加工性改善するために α -メチルスチレン、イソブタノ
 ール及び/またはイソプロパノールを添加することに関
 する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン及びこれらの混合物からなる群より選択されるハイドロフルオロカーボン、及び α -メチルスチレン、イソブタノール、イソプロパノール及びこれらの混合物からなる群より選択される有効量の添加剤を含む発泡剤組成物。

【請求項2】 添加剤は発泡剤の量に基いて約0.02ないし約10重量%の量で存在する請求項1の発泡剤組成物。

【請求項3】 添加剤は α -メチルスチレンである請求項1の発泡剤組成物。

【請求項4】 α -メチルスチレンは発泡剤の量に基いて約0.02ないし約5重量%の量で存在する請求項3の発泡剤組成物。

【請求項5】 1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンと有効量の α -メチルスチレンを含む請求項1の発泡剤組成物。

【請求項6】 α -メチルスチレンは発泡剤の量に基いて約0.02ないし約5重量%の量で存在する請求項5の発泡剤組成物。

【請求項7】 α -メチルスチレンは発泡剤の量に基いて約0.02ないし約2重量%の量で存在する請求項5の発泡剤組成物。

【発明の詳細な説明】**【0001】****発明の分野**

本発明は、ポリウレタン及びポリイソシアヌレート独立気泡発泡体に関する。更に特定のには、本発明は、 α -メチルスチレン、イソブタノール及び／またはイソプロパノールを添加して、蒸気圧を低減し、 k -ファクターを改善し、プレミックス中の発泡剤の溶解度を高め、及び／または1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン及びこれらの混合物からなる群より選択される発泡剤を用いて作られるポリウレタン及びポリイソシアヌレート独立気泡発泡体の加工特性を改善することに関する。

【0002】**発明の背景**

低密度ポリウレタンまたはポリイソシアヌレート発泡体として知られる種類の発泡体は、屋根システム、建築パネル、冷蔵庫及び冷凍機を含む多様な断熱応用における利用性を有する。ポリウレタン及びポリイソシアヌレート発泡体を製造する方法は、一般的に知られており、一般的に、有機ポリイソシアネートとポリオールもしくはポリオール類の混合物とを、ポリイソシアネートとポリオールとの反応中に発生される熱によって気化される揮発性発泡剤の存在下に、反応させることからなる。この反応は、アミン及び／または他の触媒並びに界面活性剤の使用によって増強される。触媒は発泡体の適切な硬化を確保し、一方界面活性剤は気泡寸法を調整し、制御する。

【0003】

発泡体工業は、トリクロロフルオロメタン(CFC-11)及び1, 1ジクロロ-1-フルオロエタン(HCFC-141b)のような液体フルオロカーボンが、歴史的に使用されてきており、その理由は加工条件での使用の容易性である。フルオロカーボンはそれらの揮発性の故に発泡剤として作用するばかりでなく、硬質発泡体の独立気泡内にカプセル化され捕捉され、そして硬質ウレタン発泡体の低い熱伝導性に主に寄与する。大気へのある種のフルオロカーボン、特にク

クロロフルオロカーボン、の逃避は、成層圏オゾン層の消滅及び地球温暖化に潜在的に寄与する物として現在認識されている。クロロフルオロカーボン発泡剤に関する環境問題に鑑み、今や、クロロフルオロカーボンよりもハイドロクロロフルオロカーボン類(HCFCs)またはハイドロフルオロカーボン類(HFCs)を使用することが望ましいであろうことが一般に受け入れられている。ポリウレタン及びポリイソシアヌレート発泡体の製造において発泡剤として使用されるのに適当な代表的なハイドロフルオロカーボンは、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン及び1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタンである(当業において、HFC-245fa, HFC-134a及びHFC-134としてそれぞれ知られている)。しかし、これらの物質は、先行技術物質と比較して、低い沸点、及びそれに相応する高い蒸気圧を有する。この差は、HFC-245fa, HFC-134aまたはHFC-134のいずれかが低圧力定格容器へ導入され、またはそれから直接使用される発泡体配合物のB-側面へ導入されるときに顕著になる。

【0004】

断熱発泡体応用における好ましい商業的発泡剤としてのフルオロカーボンの使用は、製造される発泡体に関連して得られるk-ファクターに一部基く。k-ファクターは、材料の二つの面を横切って直角に1°Fの差がある場合に1時間に1インチ厚の均質材料の1平方フィートを介しての伝導による熱エネルギーの量と定義される。当業界において一般的に知られているように、製造の際の発泡体の気泡ガス組成は、必ずしもエージングまたは継続使用後の平衡ガス組成に対応しない。独立気泡発泡体中のガスは、しばしば発泡体が時間経過するにつれて組成変化を示し、熱伝導度の増加または断熱値の損失(両者k-ファクターに関して測定)及び熱的老化がもたらされる。独立気泡ポリウレタンタイプの発泡体の用途は、一部、それらの断熱性に基くので、発泡体のk-ファクターを低め、時間経過による熱老化性の低減をなす物質を特定することは有利であろう。

【0005】

ポリウレタン発泡体のk-ファクター及び/または耐熱老化性を改善する方法は、米国特許第5,696,306号及び第5,837,742号に開示されて

いる。HFC-245fa, HFC-134a, HFC-134及びこれらの混合物からなる群から選択されたハイドロフルオロカーボンを含む発泡剤から作られ、改善された加工性、k-ファクター及び／または耐熱老化性を有するポリウレタン及びポリイソシアヌレート発泡体に対する要求が当業界にまだある。本発明は、HFC-245fa及びHFC-134aの蒸気圧を低減し、及び／またはこれらのハイドロフルオロカーボンから作られる発泡体のk-ファクターを低減する添加剤を提供することによって、この要求に応えるものである。

【0006】

発明の詳しい説明

α -メチルスチレン、イソブタノール及びイソプロパノールの少なくとも1つを、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン及びこれらの混合物からなる群より選択されるハイドロフルオロカーボンからなる発泡剤を含むポリウレタンまたはポリイソシアヌレート発泡体配合物に添加すると、低減された蒸気圧、改善されたk-ファクター、発泡剤の増加した溶解度及び／または発泡体の改善された加工性がもたらされることがここに判明した。発泡体配合物に α -メチルスチレンを添加すると、改善された熱伝導性(k-ファクター)及び耐熱老化性がもたらされる。熱伝導性に関しては、「改善された」とは、発泡体のk-ファクターが低減することを指す。

【0007】

従って、本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン及びこれらの混合物からなる群より選択されるハイドロフルオロカーボン、及び α -メチルスチレン、イソブタノール、イソプロパノール及びこれらの混合物からなる群より選択される有効量、好ましくは発泡剤の量に基いて約0.02ないし約10重量%の量の添加剤を含む発泡剤の存在下に、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレート発泡体を形成するように反応する諸成分の混合物を反応させそして発泡させる工程を含むポリウレタンまたはポリイソシアヌレート発泡体を製造する方法に関する。別の具体例において、本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフ

ルオロプロパン及び α -メチルスチレン（好ましくは発泡剤の量に基いて約0.02ないし約5重量%の量の α -メチルスチレン）を含む発泡剤の存在下に、ポリウレタンまたはポリイソシアヌレート発泡体を形成するように反応する諸成分の混合物を反応させそして発泡させる工程を含むポリウレタン及びポリイソシアヌレート発泡体組成物を製造する方法を提供する。

【0008】

さらに、本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン及びこれらの混合物からなる群より選択されるハイドロフルオロカーボン発泡剤、及び（ α -メチルスチレン、イソブタノール、イソプロパノール及びこれらの混合物からなる群より選択される）有効量（好ましくは発泡剤の量に基いて約0.02ないし約10重量%の量）の添加剤を含むポリマー発泡体配合物から作られる独立気泡発泡体に関する。一具体例において、本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンからなる発泡剤及び α -メチルスチレン（好ましくは発泡剤の量に基いて約0.02ないし約5重量%の量の α -メチルスチレン）を含むポリマー発泡体配合物から作られる独立気泡発泡体提供する。

【0009】

別の態様では、本発明は、セルガスを含むクローズドセルフォームを提供する。このセルガスは、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン及びこれらの混合物からなる群から選ばれるハイドロフルオロカーボンを含む発泡剤、並びに、 α -メチルスチレン、イソブタノール、イソプロパノール及びこれらの混合物からなる群から選ばれる添加剤を含む。この態様では、好ましくは、発泡剤の量基準で、上記添加剤は、約0.02～約10重量%である。一つの態様では、本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパンを含む発泡剤、並びに、 α -メチルスチレンを含むセルガスを含むクローズドセルフォームを提供する。この態様では、好ましくは、発泡剤の量基準で、上記 α -メチルスチレンは、約0.02～約5重量%である。

【0010】

本発明は更に、発泡剤組成物に関する。この組成物は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン、1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタン、1, 1, 2, 2-テトラフルオロエタン及びこれらの混合物からなる群から選ばれるハイドロフルオロカーボン、並びに、 α -メチルスチレン、イソブタノール、イソプロパノール及びこれらの混合物からなる群から選ばれる添加剤を含む。好ましくは、発泡剤の量基準で、上記添加剤は、約0.02~約10重量%である。一つの態様では、本発明は、1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン及び α -メチルスチレンを含む発泡剤組成物を提供する。好ましくは、発泡剤の量基準で、上記 α -メチルスチレンは、約0.02~約5重量%である。

【0011】

本明細書で使用されるように、添加剤の効果的な量は、発泡剤の量基準で、添加剤無しで調製される対応フォームの蒸気圧以下にまで、フォーム処方B-サイドの蒸気圧を低減する量を意味する。一般に、効果的な量は、発泡剤の量基準で、約0.02~約10重量%である。 α -メチルスチレンは、好ましくは、発泡剤の量基準で、約0.5~約2重量%の量で添加される。

【0012】

本明細書で使用されるように、発泡剤組成物は、HFC-245fa又はHFC-134aの単独、又は他の非オゾン破壊発泡剤、例えば、他のハイドロフルオロカーボン（例えば、ジフルオロメタン（HFC-32）、ジフルオロエタン（HFC-152）、トリフルオロエタン（HFC-143）、テトラフルオロエタン（HFC-134）、ペンタフルオロプロパン（HFC-245）、ヘキサフルオロプロパン（HFC-236）、ヘプタフルオロプロパン（HFC-227））；C₄-C₇ハイドロカーボン（これに限定されないが、例えば、ブタン、イソブタン、n-ペンタン、イソペンタン、シクロペンタン、ヘキサン、イソヘキサン等）；不活性ガス（例えば、空気、窒素、二酸化炭素など）；及び水とを、ポリオール100部当たり約0.5~約2部の量で組合せたものを示す。異性が上述したハイドロフルオロカーボンについて有り得る場合は、それぞれの異性体は単独でも混合物の形で使用してよい。

【0013】

HFC-245faは、公知の材料であり、例えば、WO94/14736、WO94/29251、WO94/29252及び米国特許第5574192号において開示されるようなこの分野で知られた方法で調製することができる。ジフルオロエタン、トリフルオロエタン、テトラフルオロエタン、ヘプタフルオロプロパン及びヘキサフルオロプロパンは、ニュージャージー州のMorristownのAllied Signal Inc. から購入できる。本発明の α -メチルスチレン、イソブタノール及びイソプロパノール成分もまた、市販されている。

【0014】

1, 1, 1, 3, 3-ペンタフルオロプロパン又は1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンを含む発泡剤を使用するリジッド又はフレキブルなポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの調製に関して、この分野でよく知られるいずれの方法も採用することができる。Saunders and Frisch, Volumes I and II Polyurethanes Chemistry and Technology (1962) を参照のこと。一般に、ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームは、適切な条件下、イソシアネート（又はイソシアヌレート）、ポリオール又は複数のポリオール混合物、発泡剤、又は複数の発泡剤混合物、及び他の材料（例えば、触媒、界面活性剤、及び任意に難燃剤、着色剤又は他の添加剤）を組合せることによって調製される。

【0015】

ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームのための成分は、予備混合された発泡配合物として準備されることが、多くの用途において便利である。最も典型的には、発泡配合物は、二成分に予備混合される。イソシアネート又はポリイソシアネートの組成物は、第一の成分（一般に「A」成分又は「A-サイド」として示される）を構成する。ポリオール又は複数のポリオール混合物、界面活性剤、触媒、発泡剤、難燃剤、水、及び他のイソシアネート反応性成分は、第二の成分（一般に「B」成分又は「B-サイド」として示される）を構成する。界面活性剤及びフルオロカーボン発泡剤は、通常、ポリオールサイドに配置されるが、これらはいずれのサイドに配置されてもよいし、又は、一方のサイドに一部、他方のサイドに一部を配置してもよい。従って、ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームは、少量を調製するためのハンドミックス又は好ましくはマシン

ミックスのいずれかの技術によってA及びBサイド成分を一緒にすることによって容易に調製されて、ブロックスラブ、ラミネート、ポアインプレイス (pour-in-place) パネル及び他の製品、スプレー塗布フォーム、フロス (froths)、などを形成する。任意に、難燃剤、着色剤、発泡助剤、水、更に他のポリオール類などの他の成分を、第三の流れとして、ミックスヘッド又は反応サイトに加えることができる。しかし、最も便宜的には、それら全ては、一つのB成分に組み入れられる。

【0016】

本発明の α -メチルスチレン、イソブタノール及びイソプロパノールの添加剤は、この分野でよく知られたいずれの方法によっても、発泡配合物のB-サイドに、又は発泡剤自体に加えてもよい。

【0017】

脂肪族及び芳香族のポリイソシアネートを含めて、いずれの有機ポリイソシアネートも、ポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの合成において、採用されることができる。好適な分類は、芳香族ポリイソシアネート類である。リジッドなポリウレタン又はポリイソシアヌレートフォームの合成に好適なポリイソシアネートは、ポリメチレンポリフェニルイソシアネート、特に、約30～約85重量%のメチレンビス(フェニルイソシアネート)と、残りの官能性 (functionality) が2以上のポリメチレンポリフェニルポリイソシアネートを含む混合物と、を含む混合物である。フレキシブルなポリウレタンフォームの合成に好適なポリイソシアネートは、これに限定されないが、2, 4-トルエンジイソシアネート、2, 6-トルエンジイソシアネート及びこれらの混合物などのトルエンジイソシアネート類である。

【0018】

リジッドなポリウレタンフォームを製造するために使用される典型的なポリオールは、これに限定されないが、エチレンオキサイド及び/又はプロピレンオキサイドと縮合された2, 4-及び2, 6-トルエンジアミン混合物に基づく芳香族アミノベースポリエーテルポリオールなどの芳香族アミノベースポリエーテルポリオールを含む。これらポリオールは、ポアインプレイス成形フォームにおけ

る有用性を見出す。別の例は、エポキシレート化及び／又はプロポキシレート化アミノエチレート化ノニルフェノール誘導体に基づく芳香族アルキルアミノベースポリエーテルポリオールなどの芳香族アルキルアミノベースポリエーテルポリオールである。これらポリオールは、一般に、スプレー塗布ポリウレタンフォームにおける有用性を見出す。別の例は、エチレンオキサイド及び／又はプロピレンオキサイドと縮合されたスクロース誘導体及び／又はスクロース及びグリセリン誘導体の混合物に基づくスクロースベースポリオールなどのスクロースベースポリオールである。これらポリオールは、一般に、ポアインプレース成形フォームにおける有用性を見出す。

【0019】

フレキシブルなポリウレタンフォームを製造するために使用される典型的なポリオールは、これに限定されないが、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイドなどと縮合されるグリセロール、エチレングリコール、トリメチルプロパン、エチレンジアミン、ペンタエリトリールなどに基づくポリオールを含む。これらは、一般に、「ポリエーテルポリオール類」として示される。別の例は、これに限定されないが、ポリエーテルポリオール鎖にグラフトされたビニルポリマーを有する従来のポリエーテルポリオールを含むグラフト共重合ポリオール類である。更に他の例は、ポリオール中に分散されたポリ尿素粒子を有する従来のポリエーテルポリオールからなるポリ尿素変性ポリオールである。

【0020】

ポリウレタン改質ポリイソシアヌレート発泡体において使用されるポリオールの例は、エチレングリコール、ジエチレングリコール、又はプロピレングリコールの様なポリオールから形成されたフタレートタイプ又はテレフタレートタイプエステル錯体混合物に基づくポリオールの様な芳香族ポリエステルポリオールを含む（しかしこれらに限定されない）。これらのポリオールは、硬質積層厚紙素材に使用され、そしてスクロールベースポリオールの様な他のタイプのポリオールと混合でき、そしてポリウレタン発泡体応用に使用される。

【0021】

ポリウレタン発泡体の製造において使用される触媒は、アルキル基が、メチル、エチル、プロピル、ブチル等であるN-アルキルモルホリン、N-アルキルアルカノールアミン、N, N-ジアルキルシクロヘキシルアミン及びアルキルアミンを含む典型的な第三級アミン、その異性体タイプは勿論複素環アミン（しかしこれらに限定されない。）である。典型的な例（しかしこれらに限定されない）は、トリエチレンジアミン、テトラメチレンジアミン、ビス（2-ジメチレンアミノエチル）エーテル、トリエチルアミン、トリプロピルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、ピリジン、キノリン、ジメチルピペラジン、ピペラジン、N, N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N-エチルモリホリン、2-メチルピペラジン、N, N-ジメチルエタノールアミン、テトラメチルプロパンジアミン、メチルトリエチレンジアミン及びその混合物である。

【0022】

任意に、非アミン系ポリウレタン触媒が使用される。このような触媒の典型は、鉛、錫、チタニウム、アンチモン、コバルト、アルミニウム、水銀、亜鉛、ニッケル、銅、マンガン、ジルコニウム及びこれの混合物の有機金属化合物である。代表的な触媒（しかしこれらに限定されない）は、2-エチルヘキサン酸鉛、安息香酸鉛、塩化第二鉄、三塩化アンチモン及びグリコール酸アンチモンを含む。好ましい有機一錫クラスは、オクタン酸第一錫、2-エチルヘキサン酸第一錫、ラウリン酸第一錫等の様なカルボン酸の第一錫塩は勿論、二酢酸ジブチル錫、二ラウリン酸ジブチル錫、二酢酸ジオクチル錫等の様なカルボン酸のジアルキル錫塩を含む。

【0023】

ポリイソシアヌレート発泡体の製造において、三量化触媒は、過剰なA成分を組み合わせたブレンドをポリイソシアヌレート-ポリウレタン発泡体に転換するために使用される。使用された三量化触媒は、当業者に知られた触媒であり、グリシン塩、第三級アミン三量化触媒、アルカリ金属カルボン酸塩及びその混合物（しかしこれらに限定されない）を含む。このクラスに属する好ましい触媒は、酢酸カリウム、オクタン酸カリウム及びN-（2-ヒドロキシー5-ノニルフェノール）メチル-N-メチルグリシネートである。

【0024】

発泡剤又は発泡剤ブレンドが又その混合物に含まれる。一般的に、そのブレンド混合物中に存在する発泡剤の量は、最終的なポリウレタン又はポリイソシアヌレート発泡体生成物の所望な発泡体密度に関係する。製造された発泡体は、例えば、約0.5～40ポンド/立方フィート、好ましくは、約1～20ポンド/立方フィートそしてもっとも好ましくは、約1～6ポンド/立方フィートにわたって、密度を変化できる。得られた密度は、発泡剤又は発泡剤混合物の量の関数であり、A及び/又はB成分中に存在し、その発泡体が製造される時に添加される。総発泡剤又は発泡剤ブレンドの重量部は、ポリオール100重量部当たり発泡剤1～約60重量部の範囲内であることができる。好ましくは、ポリオール100重量部当たり発泡剤約10～約35重量部使用される。

【0025】

分散剤、セル安定剤及び界面活性剤は、その発泡剤混合物に混入できる。シリコン油の様な良く知られた界面活性剤は、セル安定剤とし役割を果たすために添加される。幾分かの代表的な物質は、概略ポリシロキサン ポリオキシアルキレンブロックコポリマーであるDC-193, B-8404及びL-5340の名称で販売されており、これらは、米国特許2,834,748; 2,917,480及び2,846,458に記載されている。

【0026】

発泡剤混合物のための他の任意な添加剤は、トリス(2-クロロエチル)ホスフェート、トリス(2-クロロプロピル)ホスフェート、トリス(2,3-ジブロモプロピル)ホスフェート、トリス(1,3-ジクロロプロピル)ホスフェート、ジアンモニウムホスフェート、各種のハロゲン化芳香族化合物、酸化アンチモン、アルミニウム三水和物、ポリビニルクロライド等の様な難燃剤を含む。

【0027】

本発明は、下記の非限定実施例で更に説明される。特に断わりがなければ、部及びパーセントは、重量による。

実施例1

この実施例において、発泡剤として、HFC-245faで作られたB-サイ

ドの蒸気圧は、HFC-245fa及びHFC-245faの量に基づいてイソブタノール（3.0 psia）で作られたB-サイドと比較された。蒸気圧の低下は、示差蒸気圧装置で測定された。その装置は、バイパスラインと一緒に示差圧力ゲージ（0.1 psiのレゾリューション（resolution）で-5 psi～+5 psiの範囲）の2つの入り口にフック（hook）されたバルブをもった2つのフィッシャーポーター管（Fisher-Porter tube）からなる。その実験を開始するために、表1に記載された2つの混合物の一方の50グラムを2つのフィッシャーポーター管の1つに負荷し、もう一方の混合物50グラムをもう一方のフィッシャーポーター管に負荷した。それから、その装置は、真空にされ、その圧力測定を干渉する空気の流れをパージした。それから、バイパスラインは、示差圧力ゲージをゼロにするために開放された。ゼロでのゲージでもって、そのバイパスラインは閉鎖され、そしてそのフィッシャーポーター管上の2つのバルブは、測定のためにその示差圧力ゲージに開放された。その示差圧力ゲージは、その「イソブタノール含有組成物は、イソブタノールを含まない組成物に比べて、1.9 psiだけ圧力低下があった（表2参照）。

【0028】

【表1】

表 1

成分	重量%	重量%
Thanol R-470X ^a	45.35	44.46
Tenate 203 ^b	13.39	13.13
SF-265 ^a	5.13	5.03
グリセリン	3.06	3.00
LK-443 ^c	0.67	0.66
R-8020	1.20	1.18
Lead-Nap-all 24% ^d	0.07	0.07
Fyrol PCFC ^e	8.03	7.87
HFC-245fa	23.09	22.64
イソブタノール	0.00	1.97
Index	110	110

a : イーストマンケミカルからのポリオール

b : ヘキストセラニーズからのポリオール

c : エアプロダクト (Air Products) からの界面活性剤

d : ムーネイ (Mooney) からの触媒

e : AKZOからの添加剤

【0029】

【表2】

表 2

テスト	
イソブタノール濃度 (発泡剤の重量%)	8.60
蒸気圧の変化 (psig)	-1.9

【0030】

実施例 2

この実施例においては、発泡剤としてHFC-245faを用いて調製したB

ーサイドの蒸気圧を実施例1記載の手順により測定して、HFC-245faとHFC-245faの量に基づいて8.60%イソプロパノールとを用いて調製したB-サイドと比較した。フォームを調製するために使用した配合を表3にまとめる。表4は、イソプロパノールの添加により2.28psigの蒸気圧低下がもたらされることを示している。

【0031】

【表3】

成分	重量%	重量%
Thanol R-470X ^f	45.20	44.23
Terate 203 ^g	13.35	13.06
SF-265 ^f	5.11	5.00
グリセリン	3.05	2.98
LK-443 ^h	0.67	0.65
R-8020	1.20	1.17
Lead Nap-all 24% ⁱ	0.07	0.07
Fyrol PCF ^j	8.01	7.83
HFC-245fa	23.35	22.85
イソプロパノール	0.00	2.15
インデックス	110	110

^fEastman Chemical からのポリオール

^gHoechst Celanese からのポリオール

^hAir products からの界面活性剤

ⁱMooney からの触媒

^jAKZO からの添加剤

【0032】

【表4】

 試験

イソプロパノール濃度 (発泡剤の重量%)	8.69
蒸気圧の変化 (p s i g)	-2.28

実施例 3

この実施例においては、発泡剤としてHFC-245faを用いて調製したB-サイドの蒸気圧を実施例1記載の手順により測定して、HFC-245faと、HFC-245faの量に基づいて2.0% (0.64pbw) 及び0.5% (0.16pbw) の α -メチルスチレンとを用いて調製したB-サイドの蒸気圧と比較した。これらのフォームは商業的な硬質ポリウレタンタイプのフォーム系から調製され、等モル数の発泡剤を含有し、等しい密度を有する。フォームを調製するために使用した配合を表5にまとめる。表6は、2.0及び0.5重量パーセントの α -メチルスチレンの添加により、それぞれ1.2及び0.7psigの蒸気圧低下がもたらされることを示している。

【0033】

【表5】

配合	重量%	重量%	重量%
PHT4 DIOL ^a	34.56	34.41	34.53
THANOL (登録商標) R-575 ^b	34.56	34.41	34.53
DC-193 ^c	1.04	1.03	1.04
POLYCAT 8 ^d	1.24	1.24	1.24
N-95 ^e	6.91	6.88	6.91
% α -メチルスチレン	0.00	0.44	0.11
HFC-245fa	21.68	21.58	21.65

^aGreat Lakes Chemical からのポリオール

^bEastman Chemical からのポリオール

^cAir products and Chemicals からの界面活性剤 (シリコングリコールコポリマー)

^dAir products からの触媒

^eTexaco Chemical Co. からの非イオン性界面活性剤

【0034】

【表6】

試験		
α -メチルスチレン濃度 (発泡剤の重量%)	2.0	0.5
蒸気圧の変化 (psig)	-1.2	-0.7

【0035】

実施例4

この実施例においては、発泡剤としてHFC-245faを用いて調製したフォームのkファクターを、HFC-245faと、HFC-245faの量に基づいて0.02%の α -メチルスチレンとを用いて調製したフォームと比較した。これらのフォームは商業的な硬質ポリウレタンタイプのフォーム系から調製され、等モル数の発泡剤を含有し、等しい密度を有する。ASTMC-518によ

り、初期、13日目及び26日目にフォームのkファクターを測定することによって比較を行う。フォームを調製するために使用した配合を表7にまとめる。試験結果をまとめた表8は、HFC-245fa及び α -メチルスチレンを用いて調製したフォームはHFC-245faのみを用いて調製したフォームより良好な(低い)kファクターを有することを示している。

【0036】

【表7】

成分	重量%	重量%
Thanol R-470X ^k	45.05	45.05
Terate 203 ^l	13.30	13.30
SF-265 ^a	5.09	5.09
グリセリン	3.04	3.04
LK-443 ^m	0.66	0.66
R-8020	1.20	1.20
Lead Nap-all 24% ⁿ	0.07	0.07
Fyrol PCF ^o	7.98	7.98
水	0.33	0.33
HFC-245fa	23.27	23.27
α -メチルスチレン	0.00	0.01
インデックス	110	110

^kEastman Chemical からのポリオール

^lHoechst Celanese からのポリオール

^mAir products からの界面活性剤

ⁿMooney からの触媒

^oAKZO からの添加剤

【0037】

【表8】

試験	時間 (日)		
k ファクター (BTU in/Hr Ft ² ° F.)	初期	.150	.146
	13 日	.165	.160
	28 日	.172	.167

【0038】

実施例5

この実施例では、発泡剤としてのHFC-245faで製造されたフォームのk-ファクターを、HFC-245faの量を基準として0.5%α-メチルスチレンで製造されたフォームと比較する。これらフォームは、市販の硬質ポリウレタン型フォーム系から製造され、等しいモル数の発泡剤を含有し、そして等しい密度を有する。

【0039】

この比較は、フォームのk-ファクターを、ASTMC-518により、当初、13日目及び26日目に測定することによって行なわれる。フォームを製造するために使用された配合物を表9に纏める。表10に纏められた試験結果は、HFC-245faと0.5%α-メチルスチレンを含有する、異なるフォーム配合物から製造されたフォームは、HFC-245fa単独で製造されたフォームよりも良好な（低い）k-ファクターを有することを示している。

【0040】

【表9】

表 9

成 分	PBW	PBW
Thanol R-470X *	45.05	44.98
Terate 203*	13.30	13.28
SF-265*	5.09	5.09
グリセリン	3.04	3.03
LK-443*	1.20	1.19
R-8020	0.07	0.07
Lead Nap-all 24%*	7.98	7.97
Fyrol PCF *	0.33	0.33
水	0.33	0.33
HFC-245fa	23.27	23.24
α -メチルスチレン	0.00	0.15
インデックス	110	110

- * Eastman Chemical からのポリオール
- * Hoescht Celanese からのポリオール
- * Air Products からの表面活性剤
- * Mooney からの触媒
- * AKZO からの添加剤

【0041】

【表10】

表 10

試 験	時間 (日数)	
k-ファクター (BTU in/Hr Ft ² ° F)	当初	.150
	13日目	.165
	28日目	.172

【0042】

実施例6

この実施例では、発泡剤としてのHFC-245faで製造されたフォームのk-ファクターを、HFC-245faの量を基準として2.0% α -メチルスチレンで製造されたフォームと比較する。これらフォームは、市販の硬質ポリウレタン型フォーム系から製造され、等しいモル数の発泡剤を含有し、そして等し

い密度を有する。

【0043】

この比較は、フォームのk-ファクターを、ASTMC-518により、当初、13日目及び26日目に測定することによって行なわれる。フォームを製造するために使用された配合物を表11に纏める。表12に纏められた試験結果は、HFC-245faと2.0% α -メチルスチレンで製造されたフォームは、HFC-245fa単独で製造されたフォームよりも良好な（低い）k-ファクターを有することを示している。

【0044】

【表11】

表 1 1		
成 分	重量%	重量%
Thanol R-470X ^u	45.05	44.84
Terate 203 ^v	13.30	13.24
SF-265 ^w	5.09	5.07
グリセリン	3.04	3.02
LK-443 ^w	1.20	1.19
R-8020	0.66	0.66
Lead Nap-all 24% ^x	0.07	0.07
Fyrol PCF ^y	7.98	7.98
水	0.33	0.33
HFC-245fa	23.27	23.16
α -メチルスチレン	0.00	0.46
インデックス	110	110

^u Eastman Chemical からのポリオール

^v Hoescht Celanese からのポリオール

^w Air Products からの表面活性剤

^x Mooney からの触媒

^y AKZO からの添加剤

【0045】

【表12】

表 1 2

試 験	時間 (日数)		
k-ファクター (BTU in/Hr Ft ² ° F)	当初	.150	.148
	13日目	.165	.162
	28日目	.172	.162

【0046】

実施例7

この実施例では、表13に示したもののような、発泡剤のモル数が等しくかつ密度が等しい、典型的な市販の硬質ポリウレタン型フォーム配合物からフォームを製造する。発泡剤としてのHFC-134aで製造されたフォームを、HFC-134aと、HFC-134aの量を基準として0.02%α-メチルスチレンでのフォームと比較する。それぞれのフォームのB側の蒸気圧が、実施例1に記載した操作により測定され、そして比較される。得られたフォームのk-ファクターが、ASTMC-518を使用して測定され、そして比較される。α-メチルスチレンを含有する組成物のB側の蒸気圧とk-ファクターの両方が改善を示している。

【0047】

【表13】

表 13

成 分	重量%	重量%
Thanol R-470X *	67.76	45.05
Terate 203**	20.01	13.30
SF-265*	7.66	5.09
グリセリン	4.57	3.04
LK-443 ^{bb}	1	0.66
R-8020	1.8	1.20
Lead Nap-all 24% ^{cc}	0.1	0.07
Fyrol PCF ^{dd}	12	7.98
水	0.5	0.33
HFC-245fa	35	23.27
α -メチルスチレン	0	0.01
インデックス	110	110

* Eastman Chemical からのポリオール

**Hoescht Celanese からのポリオール

^{bb}Air Products からの表面活性剤^{cc}Mooney からの触媒^{dd}AKZO からの添加剤

【国際調査報告】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/US 00/06901

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C08G18/28 C08J9/14

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPO

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08G C08J

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, EPO-Internal, PAJ

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DATABASE WPI Week 9342 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 331513 XP002143979 "Foaming agent for plastic foam preparation which does not affect ozone layer- comprising 1,1,1,3,3-penta fluoro propane" & JP 05 239251 A (DAIKIN KOGYO), 17 September 1993 (1993-09-17) abstract	1
A	--- WO 98 03580 A (E.I. DU PONT DE NEMOURS) 29 January 1998 (1998-01-29) page 3, line 1 -page 6, line 14; claims; examples --- -/--	1

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "I" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "S" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

3 August 2000

Date of mailing of the international search report

10. 08. 2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentkan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 946-2040, Tx. 31 651 000 n1,
Fax: (+31-70) 340-3010

Authorized officer

Bourgonje, A

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International	Application No
PCT/US 00/06901	

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 093 392 A (SCHAUM-CHEMIE) 9 November 1983 (1983-11-09) page 8, line 1 - line 25 page 34, line 1 - line 15; claims 1-6,14; examples 25-28,30,31 ---	1
A	DE 42 25 765 C (BAYER) 16 September 1993 (1993-09-16) the whole document ---	1
A	US 5 064 559 A (MERCHANT ET AL) 12 November 1991 (1991-11-12) column 2, line 15 - line 59 column 3, line 22 - line 34; claims 1,8-10,16 ---	1
A	US 5 683 974 A (LUND ET AL) 4 November 1997 (1997-11-04) claims 1,11-13; example 4 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Information on application No.

PCT/US 00/06901

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
JP 5239251 A	17-09-1993	NONE	
WO 9803580 A	29-01-1998	AU 3894397 A CA 2260868 A EP 0914369 A	10-02-1998 29-01-1998 12-05-1999
EP 93392 A	09-11-1983	AT 22908 T AU 1414983 A CA 1281850 A DE 3366944 D JP 58196225 A US 4454251 A	15-11-1986 10-11-1983 11-03-1986 20-11-1986 15-11-1983 12-06-1984
DE 4225765 C	16-09-1993	AT 159965 T AU 4701793 A BR 9306837 A CA 2141736 A CZ 9500214 A DE 59307650 D WO 9403532 A EP 0654062 A ES 2108877 T FI 950460 A GR 3025545 T HU 69071 A,B JP 7509516 T SI 9300413 A US 5578651 A	15-11-1997 03-03-1994 08-12-1998 25-01-1995 12-07-1995 11-12-1997 17-02-1994 24-05-1995 01-01-1998 02-02-1995 31-03-1998 28-08-1995 19-10-1995 28-02-1995 26-11-1996
US 5064559 A	12-11-1991	AU 8729391 A CN 1060505 A,B DE 69124257 D DE 69124257 T EP 0552225 A JP 6501949 T MX 9100527 A WO 9207112 A US 5531916 A US 5824634 A	20-05-1992 22-04-1992 27-02-1997 17-07-1997 28-07-1993 03-03-1994 05-06-1992 30-04-1992 02-07-1996 20-10-1998
US 5683974 A	04-11-1997	AU 3494697 A EP 0906408 A WO 9748788 A	07-01-1998 07-04-1999 24-12-1997

フロントページの続き

(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), OA(BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG), AP(GH, GM, KE, LS, MW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), EA(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, UZ, VN, YU, ZW

(72)発明者 デカイア, バーバラ・ルース
アメリカ合衆国ニューヨーク州14228, アムハースト, エル・サンシャイン・ドライブ 200

(72)発明者 コノバ, デニス・ポール
アメリカ合衆国ニューヨーク州14006, アンゴラ, ハー・ロード 533

(72)発明者 キエタ, ハロルド, ジョン
アメリカ合衆国ニューヨーク州14207, バッフアロー, グローブ・ストリート 45

(72)発明者 シング, ラジヴ・ラトナ
アメリカ合衆国ニューヨーク州14068, ゲッズビル, フォックスファイアー・ドライブ 18

Fターム(参考) 4F074 AA78 AA79 AA80 BA53 BA74
BA95 BC01 BC11 CA21 DA12
DA32
4J034 BA03 BA08 CA04 DG01 HA07
KB05 NA02 NA05 NA06 QC01
RA03 RA10